

专论与综述

高效液相色谱技术在石油化工中的应用

陈刚¹, 王军², 黄程³

(1 陕西延长石油(集团)有限责任公司 研究院, 陕西 西安 710075 2 陕西省石油化工研究设计院,

陕西 西安 710054 3 湖南大学 化学与化工学院, 湖南 长沙 410082)

摘 要: 综述了近年来高效液相色谱(HPLC)技术在石油化工生产的原料及其产品分离分析中的应用研究进展, 表明 HPLC 在分离难挥发化合物和复杂混合物以及多环芳烃中具有分离效果好、速度快和重现性好的优势, 与各种检测方法的联用使该技术在石油化工中的应用前景广阔。

关键词: 高效液相色谱; 石油化工; 分离; 应用

中图分类号: O 657.72 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-3206(2011)01-0128-04

High performance liquid chromatography applications
in the petrochemical industryCHEN Gang¹, WANG Jun², HUANG Cheng³

(1 Research Institute, Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd., Xi'an 710075, China

2 Shaanxi Research Design Institute of Petroleum and Chemical Industry, Xi'an 710054, China

3 College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract The application of high performance liquid chromatography (HPLC) technique in the separation and analysis of oil and their products was reviewed. The progress in petrochemical industry indicates that HPLC had advantages of good and repeatable separation with fast speed in the analysis of complex mixture, volatile compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons. Associated with a variety of detection methods, HPLC had wide application prospects in the petrochemical industry.

Key words HPLC; petrochemical industry; separation; application

液相色谱(LC)技术近几十年来发展迅速,尤其是高效液相色谱(HPLC),因其具有高效、快速的分离能力和高灵敏度的检测能力而广泛应用于生物医药、石油化工、食品、环保和检验检疫等多个领域,成为最为活跃的分析技术之一。从石油开采、炼制到产品质量控制的整个过程中都离不开色谱,其中针对饱和烃、简单芳烃类和永久性气体分析,气相色谱(GC)的应用已众所周知,而对于更宽沸点范围的饱和烃、稠环芳烃、胶质、沥青质等复杂混合物的分析,LC则因其较强的适应性,逐渐成为不可替代的分析手段。近几年来,HPLC在油品分析,尤其是在石油中多环芳烃、重质烃的测定方面取得了突破性的进

展。本文从石油炼制和石油化工产品分析两大方面对 HPLC 的应用研究进展作简要的论述,以使该技术发挥更大的作用。

1 HPLC在石油炼制中的应用

原油是石油化工生产的源头,原油的族组成对于后续加工工艺选择有十分重要的影响。原油的简单族组成分析是将其分为饱和烃、芳烃、胶质和沥青质四种组分,原油越重,组成越复杂。针对原油中沥青和重质油族组成分析的常规四组分法广泛采用溶剂沉淀、冲洗吸附色谱^[1],是 LC 在石油化工中应用的开端,美国试验材料协会(ASTM)将四组分法作为推荐的标准方法^[2]。在此基础上,石油化工科学

收稿日期: 2010-11-02

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2007BAB17B00)

作者简介: 陈刚(1980-),男,陕西山阳人,陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院工程师,博士,从事石油化工分析研究。电话: 029-88868920, E-mail: gchen52@163.com

研究院针对我国重质油特点, 对四组分法进行了改进, 李萍等^[3]对石油沥青质进行了深入分析, 建立了六组分、八组分、十一组分法。然而, 这种依赖经典的柱色谱法, 不仅分析流程长, 并需消耗大量的溶剂和吸附剂。

Suaton 和 Swab 首先在四组分分析中引入了 HPLC 法, 从而将经典色谱分析方法改为分两步进行^[4]。最初的 HPLC 是用硅土或矾土柱分离轻质石油组分, 后来发展成采用键合相 HPLC 柱分离重质石油组分。该方法比 ASTM 方法分析速度快、重复性好、容易自动控制。在我国石油天然气行业标准 SY/T 0627—1993 中, 就已经开始采用了 HPLC 对原油进行族组成分析, 首先用正己烷抽提原油, 将可溶物用氰基柱分别在示差折光和紫外检测器下测定饱和烃、极性物, 并计算出芳香烃含量。

随着石油资源深度开发的进程, 油品重质化和劣质化趋势加快, 这对广泛应用的催化裂化工艺是极大的考验, 尤其是对重质油的组成分析, 成为控制流化催化裂化和加氢工艺条件的基础, HPLC 也开始巩固其地位。

王素琴等^[5]采用 HPLC 法, 键合相氰基色谱柱, 以正己烷为流动相, 定量地分析了原油及渣油中族组成含量。色谱柱在分离前往往都需要先将沥青质除去, 沥青质在饱和烃洗提过程中的吸附和沉淀对定性定量结果影响很大。中国专利 CN 101226176A 介绍了一种用 HPLC 分析沥青质的方法, 采用 HSG-10 及 HSG-15 混合固定相, 四氢呋喃与醇形成混合流动相进行沥青质分离, 分辨率高、重复性较好, 可表征多种沥青质的性能及结构特征。成跃祖等^[6]用氨基柱, 以正庚烷和混合溶剂作为流动相, 以示差折光和紫外双检测器快速测定了沥青和渣油的族组成, 并验证了方法的准确度。但由于重组份中极性胶质具有很强的吸附, 色谱峰形较差使定量较为困难。而应用反冲色谱柱技术可以有效地分离测定原油及其重质组分、渣油中的胶质含量, 从而解决了以往胶质难以直接分离定量的问题, 对于胶质中的化学组分的分析及结构特征的研究均具有一定的实用价值^[7]。HPLC 阀切换反冲技术在氰基柱上成功实现了原油中的重质组分尤其是胶质含量的分析^[8], 通过对使用极性和非极性两种溶剂反冲洗的比较研究, 认为使用极性溶剂测定更加准确。成跃祖^[9]还研究了化学键合相高效液相色谱结合反冲技术分析原油烃族组成的色谱条件, 对 4 种国产原油进行了烃族组成分析。

俞鹏程等^[10]在选择典型分子并对其测定校正因子和切片分类后, 实现了用 HPLC 对掺有渣油的

催化裂化原料油中的芳烃类别的测定, 并提出了饱和烃、一环芳烃和二环芳烃是理想的催化裂化原料油, 分析了其组分与汽柴油收率的关系。苟爱仙等^[11]以正己烷、二氯甲烷为流动相, 用多维高效液相色谱技术及适宜的梯度淋洗条件, 实现了渣油各烃族良好的分离和检测。

HPLC 结合多种检测方法对于石油化工生产分析的研究近年来发展迅速。Pasadak is 和 V aro t is 用带折光率检测器的 HPLC 法定量测定了重石油馏分中脂肪烃和芳香烃^[12]。张大伟^[13]建立了 HPLC 结合蒸发光散射检测 (ELSD) 技术快速测定 VGO 馏分油烃族组成的新方法。O la jire 等^[14]用组合的光谱分析技术研究了重渣油中的芳烃组分, 样品经过各种色谱分离后, 可用红外光谱对芳香族化合物进行研究, 而用紫外光谱研究多环芳烃的种类。S a r o w h a^[15]用一种优化的 HPLC 法, 结合示差折光和紫外检测器, 对石油的重馏分进行表征, 并用质谱进行了数据比较, 表明饱和组分含量随着馏分变重而不断减少, 芳烃组分的含量随着馏分变重而不断上升, 指出测定单环芳烃时紫外检测最佳波长为 210 nm。用 HPLC 紫外二极管阵列检测器根据保留时间和光谱图特征也可以精确地测定重石油馏分中的芳香族类化合物^[16]。李勇志等^[17]采用制备液相色谱与同步荧光光谱检测器结合技术, 快速分离了减压瓦斯油、焦化蜡油和重循环油, 给出了其中的饱和烃、单环芳烃、二环芳烃、多环芳烃和胶质等族组成信息。

HPLC 不仅可以用于原料油的族组成分析, 同样也可以进行沸点和分子量分布测定。张昌鸣等^[18]建立了一种液相色谱测定煤、石油衍生重质油类产物的沸点分布方法, 四氢呋喃为流动相, 所需样品处理量小, 操作迅速易重复。采用 HPLC 模拟蒸馏结合 ELSD 法, 可测定重油中的从中到高沸点馏分, 其中的不可蒸馏组分能直接测定而不需要内标, 该方法和 GC 模拟蒸馏的结果一致^[19]。通过 HPLC 方法, 以正构烷烃为标准物建立的重质馏分油的分子量分布校正曲线, 经过面积归一化, 可得到实际油样的各个分子量分布范围的百分含量^[13]。

在石油炼制过程中, 溶剂抽提是油品精制使用的一种较为普遍的工艺。HPLC 是分析这些抽提溶剂质量的另一种选择。N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 是一种优良的润滑油精制的溶剂, 马慧贤等^[20]建立一种用反相高效液相色谱分析测定 NMP 的方法, 对摸索 NMP 精制润滑油的一些规律具有重要的意义。

2 HPLC 在石油化工产品分析中的应用

GC 对于汽油产品的分析应用广泛, 尤其是烃族组成和单环芳烃等, 但 HPLC 也能实现分离功能, 陈

官鹏等^[21]尝试用 HPLC 测定汽油中芳烃, 可同时给出 $C_6 \sim C_{10}$ 芳烃含量及部分异构体含量, 操作简便分析速度快。何志勤^[22]采用硅胶柱串联氨基柱作固定相, 正己烷作流动相, 示差折光检测器对石脑油中烷烃和芳烃含量进行测定, 该方法准确、简便、快速, 测定仅需 9 min, 优于 GC 方法。

对于较重油品中的芳香烃类化合物, HPLC 是较为适宜的方法。很早就有研究^[23]报道, 用 HPLC 研究石油等重质油品中的稠环芳烃, 效果很好。近些年来, 用 HPLC 对柴油及其它油品中多环芳烃分离研究已得到广泛的应用。Jorikova^[24]综述了用 HPLC 技术分析柴油和石油烃类组成的设备和分离条件, 重点阐述了多环芳烃的测定。Yamazaki^[25]用 HPLC 定量测定煤油和柴油中的芳香烃类化合物, 并指出 HPLC 更适宜于在其中进行芳烃的制备。采用氨基柱和氰基柱双柱切换 HPLC 分离, 以正己烷和二氯甲烷为流动相, 移动丝氢火焰检测器定量快速分析柴油中的饱和烃与烯烃总量、单环芳烃、双环芳烃、多环芳烃和胶质^[26], 解决了以往方法中样品颜色深、胶质难洗脱, 定量误差大的不足。唐成国等^[27]选用硅胶键合氨基固定相和正己烷流动相体系的 HPLC 方法测定了煤油中的芳烃, 可以分离出样品中的单环芳烃(烷基苯)、双环芳烃(萘类、联苯类)及三环芳烃(蒽及菲类)。Pei 等^[28]在前人工作的基础上发展了用 HPLC 制备分离润滑油基础油的方法, 将基础油经过多步分离成饱和烃、芳烃、多环芳烃、碱性化合物、酯和酚及酸性物等, 为分析鉴定基础油分子量分布和组成奠定了基础。苟仙爱等^[29]研究了用 HPLC 测定润滑油烃族组成的分析方法, 采用色谱柱串联方式将润滑油分离为饱和烃、单环芳烃、双环芳烃及多环芳烃, 用 FID 烃分析检测器检测。钱华等^[38]同样用 HPLC 对润滑油基础油的化学族组成进行了分离分析, 以键合氰基柱和硅胶柱双柱切换的方式, 正己烷为流动相, 示差折光检测器检测, 得到了不同产地和馏程的基础油烃类的族组成。

填充毛细管液相色谱(PC-HPLC)-高温气相色谱(HTGC)联用方法^[30-31]是近几年才有商品化仪器的方法, 特别适合于油品分析。它采用微填充毛细管液相色谱柱对样品进行族分离, 具有分离效率高、流动相流速低($1 \sim 5 \mu\text{L}/\text{min}$)、可柱上检测的特点; 接口能精确地切割和储存各组分; 用 GC 进行检测分析, GC 的不分流大体积柱内进样, 免除了沸点歧视和进样重复性差等问题, 保证了联用分析的准确性和重复性。采用该联用技术可以对润滑油^[32]、柴油^[33]等进行全组分分析。

除了对石油产品烃族组成分析外, 许多石油化工产品添加剂也都大量使用 HPLC 方法。

润滑油在使用过程中可能发生缓慢地氧化、缩聚等反应, 使油品劣化, 加入抗氧化剂可以阻断氧化反应过程, 提高抗氧化性能。Keller 等^[34]利用反相 HPLC 分离制备了润滑油中抗氧剂苯基-1 萘胺、4,4'-二辛基二苯胺及其氧化产物, 并用 MS 定性和 GC 定量。Grosset 等^[35]采用 $5 \mu\text{m} C_{18}$ 柱分离, 水-甲醇梯度洗脱, 电化学检测器检测, 分离分析了润滑油中 12 种抗氧剂, 该方法的检测限可低至 ng 级。

在各种塑料、橡胶等聚合物生产过程中, 通常都需要加入添加剂, 包括抗氧化剂, 热稳定剂, 光稳定剂, 染色剂、润滑剂和增塑剂等。HPLC 在这些添加剂的分离和分析方面因能不破坏被分析物的结构和适应不挥发样品而比 GC 有更大灵活性。Nielson 对用 HPLC 对高、低密度的聚乙烯中的添加剂进行了定量分析, 并对 HPLC 分离过程中的影响因素进行了评述^[36-37]。孟平蕊等^[38]用超声波提取 PVC 塑料中的各种光稳定剂并用反相 HPLC 进行了分离检测, 这是一种比较简便、快速、准确的定性定量分析方法。Marcato 等^[39]通过 HPLC 分析了聚烯烃的两步微波提取物中的各种典型的添加剂, 分离效果好。

3 结论

HPLC 技术在复杂原料油、重质油和石油化工产品及其添加剂的分离和组成分析方面保持了样品原来的结构和性质, 样品无损失可回收, 能够替代经典的 LC 法, 实现快速分离分析的目的, 在石油化工生产和产品分析中有着重要的应用价值。结合各种新型检测技术与多维分析模式的应用, HPLC 在定性、定量的准确性上会有很大提高, 应用也会更加广阔。

参考文献:

- [1] Corbett L W. Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting elution adsorption chromatography, and densimetric characterization [J]. Anal Chem, 1969, 41(4): 576-579.
- [2] ASTM, Annual Book of ASTM Standards[M]. Philadelphia ASTM, 1978 1157.
- [3] 李萍, 张光丽, 胡大卫. 石油沥青化学族组成的液相色谱分离 [J]. 新疆石油科技, 1993 3(4): 57-65.
- [4] Suatoni J C, Swab R E. Rapid hydrocarbon group-type analysis by high performance liquid chromatography [J]. J Chromatogr Sci 1975 13 361-366.
- [5] 王素琴, 王萌, 辛玉芬, 等. 原油及渣油族组成定量分析-高效液相色谱法 [J]. 油气田地面工程, 1996 15(6): 17-19.

- [6] 成跃祖, 孙志宏. 高效液相色谱法快速测定沥青和渣油的族组成 [J]. 化学世界, 1983(5): 140-160
- [7] 庶峰, 沐宝权. 反冲色谱柱在分离渣油中胶质组分的应用 [J]. 实验室研究与探索, 2001, 20(6): 65-67.
- [8] 成跃祖. 高效液相色谱反冲技术分析原油中的重质组份 [J]. 石油化工, 1989, 18: 52-55.
- [9] 成跃祖. 化学键合相高效液相色谱法和反冲技术分析原油的烃族组成 [J]. 石油化工, 1991, 20(7): 487-493
- [10] 苟爱仙, 董宝钧, 张艳丽. 高效液相色谱法测定渣油的族组成 [J]. 黑龙江石油化工, 1998(9): 45-47.
- [11] 俞鹏程, 洪敏芳, 耿英杰. HPLC 分析催化裂化原料油的芳烃组成 [J]. 石油炼制, 1992, 11: 39-43
- [12] Pasadakis N, Varotsis N. A novel approach for the quantitation of the hydrocarbon groups in heavy petroleum fractions by HPLC-RI analysis [J]. Energy Fuels 2000, 14(6): 1184-1187
- [13] 张大伟. 高效液相色谱在油品族组成和分子量及其分布测定中的应用研究 [D]. 辽宁石油化工大学, 2007
- [14] Olajide A A, Oderinde R A. Study of aromatic hydrocarbons in heavy residual oils by a combination of spectroscopic analytical techniques [J]. J African Earth Sci 1998, 27: 165-174
- [15] Sarowha S L, Shama B K, Shama C D, et al Characterization of petroleum heavy distillates using HPLC and spectroscopic methods [J]. Energy Fuels 1997, 11(3): 566-569
- [16] Pasadakis N, Gaganis V, Varotsis N. Accurate determination of aromatic groups in heavy petroleum fractions using HPLC-UV-DAD [J]. Fuel 2001, 80: 147-153
- [17] Li Y Z, Deng X L, Yu W Y. Group-type analyses of heavy petroleum fractions by preparative liquid chromatography and synchronous fluorescence spectrometry. Analysis of aromatics by ring number of Liaohe vacuum gas oil, cracker gas oil and heavy cycle oil [J]. Fuel 1998, 77: 277-284
- [18] 张昌鸣, 黄张根. 液相色谱测定煤、石油衍生重质油类产物的沸点分布方法: CN, 101226176A [P]. 2008-10-05
- [19] Padlo D M, Kugler E L. Simulated distillation of heavy oils using an evaporative light scattering detector [J]. Energy Fuels 1996, 10(5): 1031-1035
- [20] 马慧贤, 李长波, 赵国峥. HPLC 测定润滑油中的 NMP [J]. 辽宁化工, 2009, 38(8): 593-594
- [21] 陈官容, 张海鹏. 高效液相色谱法测定汽油中芳烃 [J]. 金陵石油化工, 1993, 11(6): 62-63
- [22] 何志勤. 高效液相色谱法测定石脑油中烷烃、芳烃含量 [J]. 辽阳石油化工高等专科学校学报, 2000, 16(1): 30-33
- [23] Granta D W, Meirisa R B. Application of thin-layer and high-performance liquid chromatography to the separation of polycyclic aromatic hydrocarbons in bituminous materials [J]. J Chromatogr 1977, 142: 339-351.
- [24] Jorikova L, Ruman J, Davidova M. The application of HPLC techniques to the analysis of fuels and oils [J]. Pet Coal 2000, 42: 185-187.
- [25] Yanazaki Y, Ikeda H, Iwase K, et al Determination of aromatic hydrocarbons in petroleum preparation by HPLC [J]. Reports of the Central Customs Laboratory, 2000, 39: 67-79.
- [26] 徐广通, 袁洪福, 陆婉珍. 高效液相色谱-氢火焰检测器测定柴油烃族组成 [J]. 石油加工, 1999, 15(2): 66-72
- [27] 唐成国, 龚晓帆. 高效液相色谱法测定无味煤油中的芳烃 [J]. 企业技术开发, 2000, 19(3): 4-6
- [28] Pei P, Hsu S M. Preparative liquid chromatographic method for the characterization of minor constituents of lubricating base oils [J]. J Liquid Chromatogr 1986, 9(15): 3311-3345
- [29] 苟仙爱, 张艳丽, 史群策, 等. 高效液相色谱法测定润滑油烃族组成 [J]. 黑龙江石油化工, 1999(10): 40-42
- [30] Trisciani A, Munari E. Characterization of fuel samples by on-line LC-GC with automatic group-type separation of hydrocarbons [J]. J High Resolut Chromatogr 1994, 17(6): 452-456
- [31] 庄志洪, 郑双, 苗虹, 等. 毛细管液相色谱-高温毛细管气相色谱在线联用方法在原油族组成分析中的应用 [J]. 色谱, 2001, 19(2): 149-151.
- [32] 江涛, 关亚风. 填充毛细管液相色谱-高温毛细管气相色谱在线联用分析润滑油 [J]. 色谱, 1998, 16(6): 469-472
- [33] 江涛, 关亚风, 周云琪, 等. 填充毛细管液相色谱-毛细管气相色谱在线联用分析柴油全组成 [J]. 分析化学, 1998, 26(12): 1442-1446
- [34] Keller M A, Saba C S. Chromatographic analysis of phenyl-1-naphthylamine and 4, 4'-diethylbiphenylamine and their intermediate oxidation products in oxidized lubricants [J]. J Chromatogr A, 1987, 409: 325-335.
- [35] Grosset C, Cantin D, Villet A. HPLC analysis of antioxidants [J]. Talanta 1990, 37(3): 301-306
- [36] Nielson R C. Extraction and quantitation of polyolefin additives [J]. J Liq Chromatogr & Relat Tech 1991(14): 503-519
- [37] Nielson R C. Recent advances in polyolefin additive analysis [J]. J Liq Chromatogr & Relat Tech, 1993(16): 1625-1638
- [38] 孟平蕊, 李良波, 宋桂兰. 高压液相色谱法测定 PVC 中的光稳定剂 [J]. 塑料工业, 1997, 25(5): 104-105
- [39] Marcato B, Vianello M. Microwave-assisted extraction by fast sample preparation for the systematic analysis of additives in polyolefins by high-performance liquid chromatography [J]. J Chromatogr A, 2000, 869: 285-300.